第 29 卷 第 12 期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 12
2015 年 12 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH December 2015

纳米多孔铜钛合金的制备及其超级电容器性能*

刘 洁[1,2,3] 刘旭燕[2,3] 刘 芳[2,3] 王 飞[1,2,3] 潘 登[2,3]

1. 上海理工大学机械工程学院 上海 200093
2. 上海理工大学材料科学与工程学院 上海 200093
3. 上海理工大学 上海市金属基先进电力材料实验室 上海 200093

摘 要 采用磁控溅射法和脱合金法相结合的方法制备了纳米多孔铜钛合金。以原子比为40∶60的Cu-Ti合金靶材为原料用磁控溅射方法制备了厚度为720 nm的铜钛合金薄膜($Cu_{35}Ti_{65}$), 并将此薄膜置于0.13 mol/L的氢氟酸溶液中用脱合金方法腐蚀得到了纳米多孔铜钛合金薄膜, 将制备好的铜钛合金薄膜作为三电极测试系统中的负极材料, 以对其电容性能进行测试。本文测试和计算了这种纳米多孔铜钛薄膜电极在1 mol/L Na_2SO_4电解液中的比电容。结果表明, 电极在这种中性溶液中的电化学性能良好, 比容量为8.96 mF•cm^{-2}, 比现有的纳米多孔铜电极有很大的提高。对NPCu/Ti电极的循环充放电性能的测试结果表明, 该电极具有优良的循环稳定性能, 比现有的纳米多孔铜电极有明显的改善。这种改善与电极材料的多孔结构有关。

关键词 金属材料, 纳米多孔铜钛, 磁控溅射, 脱合金, 电化学容量, 超级电容器

分类号 TG132 文章编号 1005-3093(2015)12-0913-08

Fabrication of a Three-dimensional Nanoporous Cu-Ti Alloy with Excellent Electrochemical Capacitance Performance

LIU Jie[1,2,3] LIU Xuyan[2,3] LIU Fang[2,3] WANG Fei[1,2,3] PAN Deng[2,3**]

1. School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

2. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

3. Metal Based Advanced Electric Power Materials Laboratory, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

*Supported by the Education Commission Innovation Project of Shanghai No.14YZ082, and the Natural Science Foundation of Science and Technology Commission of Shanghai No.14ZR1428100.

Manuscript received May 12, 2015; in revised form July 19, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (021)55271706, E-mail: dpan@usst.edu.cn

ABSTRACT Thin film of nanoporous Cu-Ti alloy as a promising electrode material for electrochemical capacitors was prepared by a two-step process, i.e. a thin film of $Cu_{35}Ti_{65}$ was firstly deposited on silicon substrate by magnetron sputtering process with $Cu_{40}Ti_{60}$ alloy as target , and then the sputtered film of $Cu_{35}Ti_{65}$ alloy was dealloyed in 0.13 mol/L HF solution for 12 h to prepair the isolated thin film of nanoporous Cu-Ti alloy. Electrodes made of the nanoporous Cu-Ti alloy exhibited excellent electrochemical capacitance performance with a specific capacitance of 8.96 mF•cm^{-2} in 1 mol/L Na_2SO_4 solution. Furthermore, the nanoporous Cu-Ti alloy electrode showed remarkable chemical stability by cyclically charging and discharging. The excellent electrochemical performance of the nanoporous Cu-Ti alloy can be ascribed to the high specific surface area of the nanoporous structure.

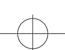
KEY WORDS metal materials, nanoporous Cu-Ti, magnetron sputtering, dealloying, electrochemical capacitance, electrochemical capacitor

由于传统能源材料的日益短缺和化石燃料产生的环境问题日益严重, 人们对能源的储存和转化装置倍加关注。作为能量储存装置, 电化学容器(ECS)或超级电容器(SCS)具有能量密度高、循环性能好、

* 上海市教委创新项目14YZ082和上海市科委自然科学基金14ZR1428100资助项目。

2015年5月12日收到初稿; 2015年7月19日收到修改稿。

本文联系人: 潘 登, 教授



使用成本低等优点。超级电容器的电极材料是决定其比容量大小的重要因素之一。目前的新能源电极材料分为三类, 即新型碳材料、新型导电聚合物材料和新型金属材料[1-5]。金属电极能将电子迅速转移, 并快速在电极上发生可逆的氧化还原反应, 实现能量的转化。因此, 新型金属材料是具有潜力的新能源储能材料[6-11]。近年来, 纳米多孔金属材料以高比表面积、高能量密度和良好的循环性能而受到新能源材料研发领域的关注。纳米多孔金属材料具有结构材料和功能材料的双重特性, 是大块金属所不具备的, 具有广阔的开发前景。就其性能和应用而言, 纳米多孔金属的应用主要集中在工业、国防和环保等领域。纳米多孔金属材料作为一种新型的结构和功能材料, 在科学和工程领域有巨大的开发和应用潜力[12-17]。本文采用已有的脱合金法制备纳米多孔金属, 制备出一种新型的纳米多孔铜钛合金薄膜, 并系统评价其电化学性能。但是, 用传统的脱合金法制备纳米多孔金属所用的母合金来自块状金属线切割或者熔融甩带[18-20]。用这类方法得到的纳米多孔金属微观结构均一性不够好、且母合金厚度不易控制。本文采用磁控溅射法制备厚度、成分均匀的铜钛合金薄膜, 在此基础上再采用脱合金法制备纳米多孔铜钛合金, 还对该纳米多孔铜钛合金的微观结构及其组成进行了全面的表征, 并对其电化学性能进行测试和计算。

1 实验方法

1.1 用磁控溅射法制备铜钛合金薄膜

以原子比为40∶60的Cu-Ti合金靶材和纯Ti靶材(直径50.8 mm厚5 mm)作为原始材料, 用单晶硅基板(35 mm×25 mm×1 mm)作为基体材料, 使用磁控溅射镀膜仪在直流50 W的功率条件下先溅射15 min得到一层钛基薄膜, 然后在射频100 W的功率条件下溅射40 min, 得到厚度为720 nm的Cu-Ti合金薄膜。

1.2 纳米多孔铜钛电极的制备

脱合金法[18], 是指合金材料在一定的腐蚀条件下将其中某一较活泼的组分选择性溶解, 而相对稳定的组分富集和重组形成纳米多孔金属。在本文的实验中, 将之前制备好的磁控溅射Cu-Ti合金薄膜在设定温度下放入浓度为0.13 mol/L的HF溶液中。由于Ti在HF溶液中较易被溶解, 于是Ti原子被选择性腐蚀, 一定时间后用载玻片取出, 用去离子水每隔10 min清洗1次, 清洗3次后得到纳米多孔铜钛合金薄膜。

1.3 样品的表征

用FIE SIRON 200/INCA型号场发射扫描电子显微镜分析样品的微观形貌, 加速电压为20 kV。用D8 ADVANCE型号X射线衍射仪分析铜钛合金薄膜的物相组成, 工作电压为40 kV, 扫描速率为5°/min, 扫描范围为20°−80°, 测试时用导电玻璃承载样品。

用PARSTSAT 2273电化学工作站, 采用三电极测试系统进行电化学测试, 其中饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 铂片电极(15 mm×15 mm×0.2 mm)作为对电极。用经过去离子水冲洗的玻碳电极, 将保存于超纯水中的纳米多孔铜钛合金取出, 然后用移液枪取出2 μL的0.05% Nafion溶液滴在纳米多孔铜钛薄膜表面上, 在室温下干燥40 min后用作工作电极, 电解液为1 mol/L的Na_2SO_4溶液。

循环伏安(CV)曲线测试使用的扫描电位窗口为0−0.4 V, 扫描速率范围是100−600 mV·s^{-1}。用公式[21]

$$C=\frac{1}{v\cdot\Delta V\cdot S}\int I_{(V)}\mathrm{d}V \tag{1}$$

计算比电容(C/F·cm^{-1}), 其中I为响应电流(A), ΔV为电位窗口(V), v为扫描速率(V·s^{-1}), S为活性物质的有效面积(cm^2)。

充放电(Charge-discharge)曲线测试使用的扫描电位窗口为0−0.4 V, 扫描电流密度为50−300 μA·cm^{-2}, 由公式[21]

$$C'=\frac{I\cdot\Delta t}{\Delta V\cdot S} \tag{2}$$

计算其中比电容(C'/F·cm^{-1}), 其中I为计时电流(A), ΔV为电位窗口(V), Δt为放电时间, S为活性物质的有效面积(cm^2)。

EIS测试使用的频率范围为1 MHz−10 μHz, 交流电振幅为10 mV, 所有测试都在开路电位测试完成后立刻进行。

2 结果和讨论

图1a, b分别给出了磁控溅射得到的铜钛合金薄膜的SEM截面图和表面形貌图。由图1a可以看出, 薄膜有一层160 nm厚的Ti金属层和一层720 nm厚的Cu-Ti合金层, 其中Ti金属层在薄膜脱合金腐蚀的时候有助于样品与单晶硅基板的脱离, Ti与氢氟酸反应后Cu-Ti合金层会自动脱落, 漂浮在溶液表面。由图1b可以看出, 薄膜的微观表面形貌由纹状结构组成, 局部成分的能谱分析结果表明, 箭头所示的白色边界为Cu_3Ti相, 圆圈所示黑色区域为Cu-Ti相, 且两相互相间隔并均匀分布。图2a给出了此铜钛薄膜中Cu-Ti层的EDAX元素分析图谱分析, 由表1中结果可知此磁控溅射Cu-Ti薄膜层中Cu:Ti原子比例为35∶65, 表明母合金薄膜成分为$Cu_{35}Ti_{65}$。图3a给出了磁控溅射制备的铜钛薄膜的

XRD衍射图谱, 表明磁控溅射的Cu-Ti薄膜中主要二元合金相为Cu_3Ti(020)和CuTi(211); 而由图3d中的铜钛二元合金相图可见, 当Cu:Ti原子比例为35∶65时铜钛合金的相组成应为$CuTi_2$和CuTi两相。由此可知, 在磁控溅射过程中铜钛合金发生了由$CuTi_2$到Cu_3Ti的相转变过程。这是由低浓度过饱和铜钛合金固溶体的团聚和有序化效应相互作用[22-24]导致的相变过程, 在磁控溅射的过程中铜的富集引起铜钛合金相$CuTi_2$转变为富铜相Cu_3Ti, 也称为β-Cu_4Ti相[23]。

图1c, d分别给出了在0.13 mol/L的HF溶液中脱合金8 h和12 h后的SEM表面形貌图。如图所示, 制备的纳米多孔铜钛由均匀分布的孔洞和孔壁组成, 具有完整的三维连续的多孔结构。由嵌入孔径分布图可见, 腐蚀8 h后纳米多孔铜钛合金薄膜孔径大小主要分布在30 nm, 12 h后孔径大小主要在80 nm左右。这表明, 随着腐蚀时间的增长铜原子会发生扩散和重组, 且孔径会逐渐变大。图1e给出了脱合金12 h后的较高倍表面形貌图。可见样品有一个纳米级的裂缝, 由裂缝可以看到纳米多孔铜薄膜的侧截面为分布均匀的纳米多孔结构, 说明本实

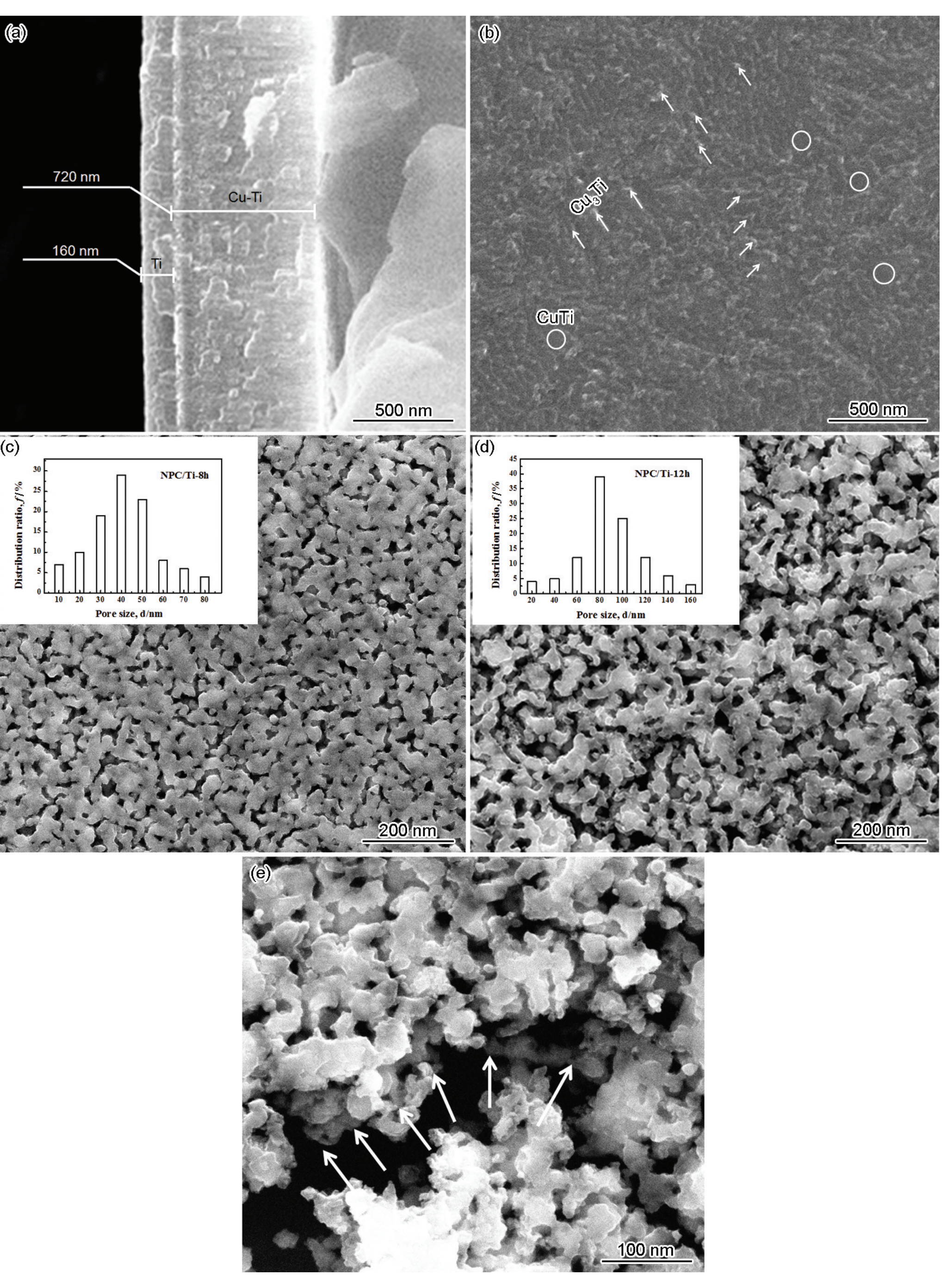


图1 不同薄膜样品的SEM图像

Fig.1 SEM images: (a) section and (b) surface of the $Cu_{35}Ti_{65}$ alloy, (c) 8 h and 12 h dealloying NPC/Ti and the pore distribution, (e) detail of the 12 h dealloying NPC/Ti

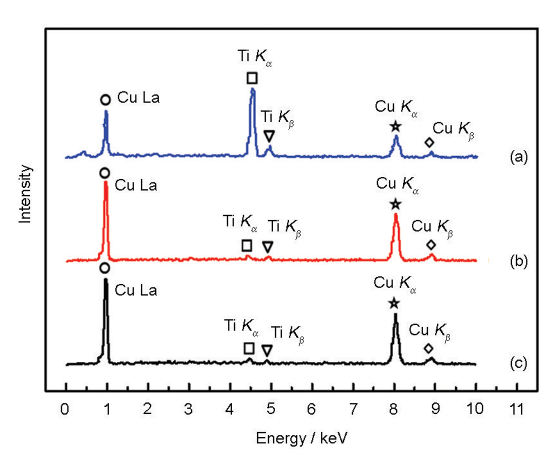


图2 不同薄膜样品的EDAX图谱

Fig.2 EDAX element analysis for sputtered $Cu_{35}Ti_{65}$ alloy film (a), NPCu/Ti alloy film dealloyed for 8 h (b) and 12 h (c)

表1 不同薄膜样品的EDAX能谱元素成分分析

Table 1 EDAX element analysis for (a) sputtered $Cu_{35}Ti_{65}$ alloy film, (b) NPCu/Ti alloy film dealloying for 8 h and (c) 12 h (atom fraction, %)

No.	Samples	Cu	Ti
(a)	$Cu_{35}Ti_{65}$	35.02	64.98
(b)	NPCu/Ti-8 h	95.02	4.98
(c)	NPCu/Ti-12 h	98.16	1.84

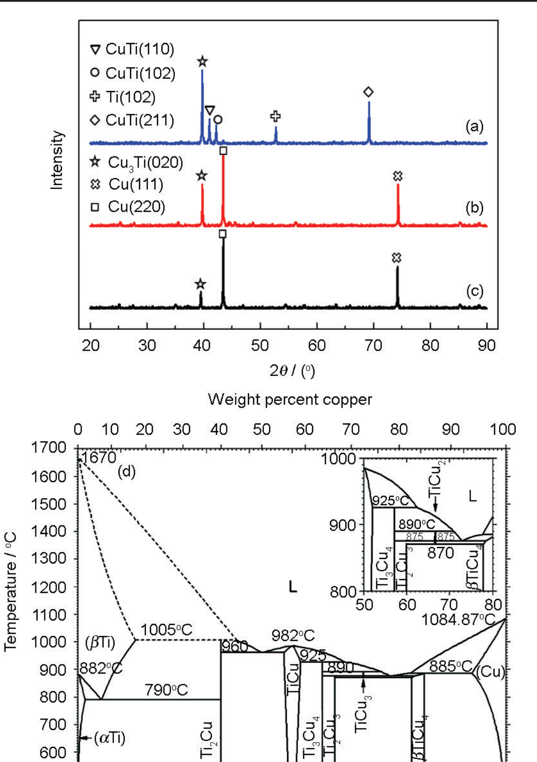


图3 不同薄膜样品的XRD物相分析

Fig.3 XRD patterns for sputtered $Cu_{35}Ti_{65}$ alloy film (a), NPCu/Ti alloy film dealloyed for 8 h (b) and 12 h (c) and binary alloy phase diagram for copper-titanium alloy (d)

验制备的纳米多孔铜钛合金薄膜具有三维贯通的纳米多孔结构。图2b, c分别给出了脱合金8 h和12 h后的EDAX元素分析图谱。结果表明, 脱合金腐蚀后有少量的Ti残余, 而且随着脱合金时间的延长Ti的含量减少并不明显。由图1b中原始薄膜的微观结构和图3a中原始薄膜的XRD物相分析结果可知, 原始铜钛合金薄膜是由Cu_3Ti和CuTi组成的二元合金薄膜, 而腐蚀后得到了结构均一的纳米多孔薄膜, 其原因是在腐蚀过程中原始合金薄膜中Cu_3Ti和CuTi两相中的钛原子被选择性腐蚀[25, 26]。在腐蚀过程中由于铜原子和残余钛原子的的扩散和重组, 大部分的铜原子团聚形成纯铜相, 少部分的铜原子和残余钛原子重组形成Cu_3Ti相, 两相均匀分布形成结构均一性良好的三维双连续的纳米多孔铜钛合金薄膜。

图4a给出了不同脱合金腐蚀时间的纳米多孔铜钛电极在400 mV·s^{-1}的扫描速率下的CV曲线, 其中电位窗口为0~0.4 V(在该范围内, 纳米多孔铜钛的CV曲线类似矩形, 性能达到最优)。如图所示, 脱合金腐蚀12 h后的纳米多孔铜钛合金的CV曲线面积较大。这表明, 脱合金腐蚀12 h后的纳米多孔铜钛合金比容量更大, 与纳米多孔铜钛合金的孔隙率和比表面积有关。图4b, c给出了纳米多孔铜钛电极在不同扫描速率下的CV曲线。随着扫描速率的增加CV曲线仍然保持着矩形形状, 可见制备得到的纳米多孔铜钛电极呈现为理想的电容行为[27, 28], 且电化学性能非常稳定。有两种机理可以解释纳米多孔铜钛电极材料的电荷储存: 其一是基于钠离子等碱金属离子或者质子在还原过程中的嵌入和氧化过程中的脱出[29]; 其二是基于电解质中阳离子吸附在电极上[30]。图4d给出了扫描速率对纳米多孔铜钛薄膜电极比容量大小的影响, 根据在不同扫描速率下得到的CV曲线计算出的比电容值列于表2。图4d和表2的结果表明, 随着扫描速率的增加电极的比容量逐渐减小, 与文献[31, 32]的结果一致。在纳米多孔铜钛薄膜的电化学行为中, 氧化还原过程主要是由Na_2SO_4电解液中的钠离子和氢离子在纳米多孔结构的电极中的嵌入和脱出完成的。因此, 在较大的扫描速率下钠离子只能达到纳米多孔铜钛电极的表面而不是孔隙内部, 这是导致扫描速率增大时电极比容量减小的主要因素。此外, 脱合金腐蚀8 h后的纳米多孔铜薄膜的比容量随着扫描速率的增加由8.47 mF·cm^{-1}减小到6.98 mF·cm^{-1}, 保留比容量为82.4%; 而脱合金12 h的纳米多孔铜薄膜的比容量随着扫描速率的

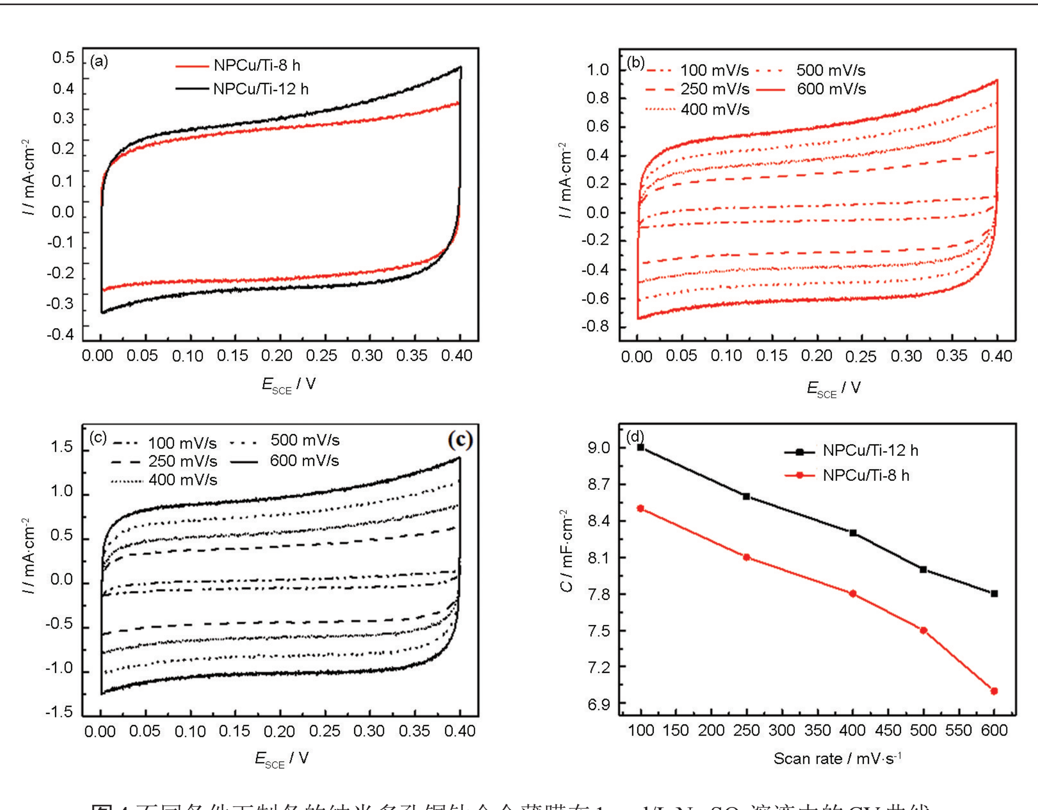


图4 不同条件下制备的纳米多孔铜钛合金薄膜在1 mol/L Na_2SO_4溶液中的CV曲线

Fig.4 CV curves for the NPCu/Ti after dealloyed in 0.13 mol/L HF for 8 h and 12 h at a scanning rate of 250 mV·s^{-1}(a), the NPCu/Ti dealloyed for 8 h at various scan rates (b) and the NPCu/Ti dealloy ed for 12 h at various scan rates (c) and area capacitance of NPCu/Ti-8 h and NPCu/Ti-8 h measured as a function of scan rate (d)

表2 脱合金8 h和12 h的NPCu/Ti薄膜在不同扫描速率下测得的CV曲线计算的比电容值

Table 2 Average specific capacitance of NPCu/Ti dealloyed for 8 h and 12 h at various scan rates (C/mF·cm^{-1})

Samples	100 mV/s	250 mV/s	400 mV/s	500 mV/s	600 mV/s
NPCu/Ti-8 h	8.47	8.10	7.79	7.46	6.98
NPCu/Ti-12 h	8.96	8.65	8.31	8.06	7.85

增加由8.96 mF·cm^{-1}减小到7.85 mF·cm^{-1}, 保留比容量为84.6%。由此可知, 脱合金12 h的纳米多孔铜薄膜具有更稳定的额定比容量[21], 比容量值为8.96 mF·cm^{-1}, 换算为以F·g^{-1}为单位的比容量值为813 F·g^{-1}, 这比现有的纳米多孔金属的超级电容器性能有较大的提高(表3)。另外, 在CV测试过程中, 氧化还原反应过程主要是由自于电解液中的钠离子和硫酸根离子在纳米多孔铜电极中的嵌入/脱出完成的。因此扫描速率的增大对钠离子在电极基体孔隙中的扩散产生相当大的影响, 即较高的扫描速率使钠离子的扩散不完全, 结果是电极的有效比容量显著减小[24]。

图5a给出了不同脱合金腐蚀时间的纳米多孔铜钛电极在1 mol/L的Na_2SO_4溶液中的恒流充放电图, 其充放电电流密度为50 μA·cm^{-2}。结果显示, 样品的充放电的电压-时间曲线呈现线性关系, 表明制备所得的纳米多孔铜钛合金电极具有良好的赝电容性能[33]。此外, 腐蚀12 h的纳米多孔铜钛电极的放电时间更长, 比容量更大, 与CV曲线的结果一致。图5b, c给出了纳米多孔铜钛电极在不同电流密度下的充放电曲线。结果显示, 随着充放电电流密度的增大电极的充放电的电压-时间曲线仍然呈现线性关系。这表明, 制备的纳米多孔铜钛电极具有良好的速率容量。速率容量是在电极和电池的应用中最为重要的电化学性能之一[30]。根据公式(2)计算出的在不同电流密度下的充放电曲线比容量值, 列于表4。

图6给出了三维纳米多孔铜钛电极在电流密度为50 μA·cm^{-2}的条件下充放电1000次的循环曲线, 测试在1 mol/L的Na_2SO_4溶液中进行。结果显示, 经过1000次充放电后样品的比电容仍为初值的85%以上, 表明其稳定性较为良好。图5e给出了

纳米多孔铜钛合金的电化学阻抗谱及其等效电路。模拟结果显示，此三电极系统等效为溶液电阻 R_s，纳米多孔铜钛电极和溶液的界面电阻 R_c，等效电容CPE (表5)。以上结果表明，本文制备的纳米多孔铜钛合金薄膜具有优异的电化学性能，并具有良好的充放电循环性能，是一种潜在的超级电容器材料。

表3 不同纳米多孔结构电极的比容量比较

Table 3 Comparison of specific capacitance of different nanoporous-material-based capacitors

Capacitor materials	Specific capacitance (C/mF·cm^{-1})	Specific capacitance (C/F·g^{-1})	Reference
Nanoporous TiO_2	1.05	—	[21]
Nanoporous copper/ Mangenese-dioxide	—	280	[34]
Composite NiO@rGO	—	881	[35]
Nanoporous nickel/nickel hydroxide	5.0	—	[36]
Porous carbon	—	350	[37]
Nanoporous copper	8.96	813	This work

图5 不同条件下制备的纳米多孔铜钛合金薄膜在1 M Na_2SO_4溶液中的充放电曲线

Fig.5 Galvanostatic charge-discharge curves of NPCu/Ti-8 h and NPCu/Ti-12 h collected at a current density of 50 μA/cm^2 (a), NPCu/Ti-8 h collected at various current densities (b) and NPCu/Ti-12 h collected at various current densities (c) and cycle performance of NPC-12 h and G-NPC-12 h at a current density of 50 μA/cm^2 (d)

表4 脱合金8 h和12 h的NPCu/Ti薄膜在不同电流密度下的充放电曲线计算的比电容值

Table 4 Average specific capacitance of NPCu/Ti dealloyed for 8 h and 12 h at various current densities (C/mF·cm^{-1})

Samples	50 μA/cm^2	100 μA/cm^2	200 μA/cm^2	300 μA/cm^2
NPCu/Ti-8 h	8.30	8.25	7.93	7.90
NPCu/Ti-12 h	8.91	8.26	8.12	8.03

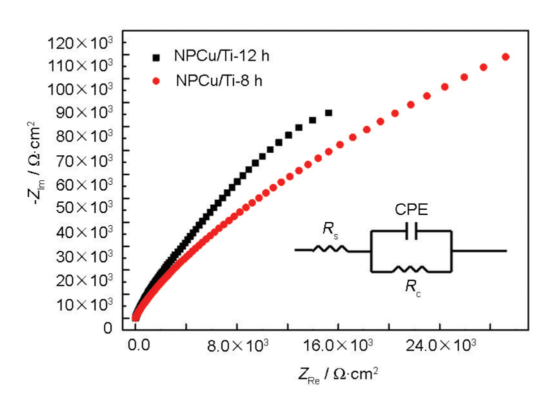


图6 脱合金8 h和12 h的NPCu/Ti薄膜在1 mol/L Na_2SO_4溶液中的EIS图谱及其拟合电路图

Fig.6 Nyquist plots for NPCu/Ti-8 h and NPCu/Ti-12 h electrodes at an open circuit state and the corresponding equivalent circuit in the inset

表5 脱合金8 h和12 h的NPCu/Ti薄膜在1 mol/L Na_2SO_4溶液中的电化学阻抗谱拟合结果

Table 5 EIS fitting results for NPCu/Ti-8 h and NPCu/Ti-12 h electrodes

Samples	R_s / Ω·cm²	R_c / Ω·cm²	CPE / μF·cm⁻²
NPCu/Ti-8 h	3.35	100.02	30.26
NPCu/Ti-12 h	3.02	86.36	22.31

3 结　论

用磁控溅射法可制备结构均一性良好的铜钛合金薄膜, 用脱合金方法可制备出结构完整性良好的三维连续的纳米多孔铜钛薄膜, 将此薄膜组装成超级电容器修饰电极, 在扫描速率为400 mV·s^{-1}的条件下其比电容值为8.96 mF·cm^{-2}, 在电流密度为50 μA·cm^{-2}条件下充放电1000次后其比电容值仍为原来85%以上。用该方法制备的纳米多孔铜钛电极作为超级电容器材料具有优良的速率容量性能和优异的循环稳定性。

致谢: 本文在研究过程当中得到了上海理工大学和上海市金属基先进电力材料重点实验室的大力支持, 特此表示感谢!

参 考 文 献

1 S. C. Zhang, Y. Xing, T. Jiang, Z. J. Du, F. Li, L. He, W. B. Liu, A three-dimensional tin-coatednanoporous copper for lithium-ion battery anodes, Journal of Power Sourse, **196**(12), 6195(2011)

2 M. Toupin, T. Brousse, D. Belanger, Storage mechanism of MnO_2 electrode used in aqueouselectrochemicalcapacitor, Journalof Materials Chemistry, **16**(1), 3148 (2004)

3 T. Huang, C. S. Dong, Y. Gu, M. L. Zhong, L. Li, The mechanism of three-dimensional manganese-based nanoporous structure formation by laser deposition coupled with dealloying, Material Letters, **95**(8), 30(2013)

4 T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors, Applied Physics A: Materials Science Processing, **82**(12), 599 (2006)

5 HU Fei, ZHAO Chong, WEN Siyi, XIONG Wei, Investigation on the formation of nanoporous layers on TiNb alloys by ultrafast anodization, Journal of Functional Materials, **8**(3), 13(2015)
(胡　飞, 赵　翀, 文思逸, 熊　伟, 超快阳极氧化TiNb合金制备复合纳米多孔氧化膜的研究, 功能材料, **8**(3), 13(2015))

6 P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, Nano-sized transitionmetal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, Nature, **407**(12), 496(2001)

7 K. N. Nam, D. P. Kim, J. Yoo, Virus-enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes, Science, **312**, 885(2006)

8 C. Ban, Z. Wu, D. T. Gillaspie, Nanostructured Fe_3O_4/SWNT electrode: binder-free and high-rate Li-ion anode, Advanced Materials, **22**(5), 145(2010)

9 W. F. Wei, X. W. Cui, W. X. Chen, Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes, Chemical Society Reviews, **40**, 1697(2010)

10 C. C. H, Y. T. Wu, K. H. Chang, Low-temperature hydrothermal ynthesis of Mn_3O_4 and MnOOH single crystals determinant influence of oxidants, Chemistry of Materials, **20**(6), 2890(2008)

11 P. Meduri, C. Pendyala, V. Kumar, Hybrid tin oxide nanowires as stable and high capacity anodes for Li-ion batteries, Nano Letters, **9**(3), 612(2009)

12 WANG Lei, ZHANG Zhao, LI Gang, LI Zhongkai, Electrochemical preparation and formation mechanism of nanoporous anodic membrane on Ti_6Al_4V surface, Journal of Functional Metaials, **6**(15), 1053(2009)
(王　磊, 张　昭, 李　纲, 李仲恺, Ti_6Al_4V表面纳米多孔氧化膜的电解制备及形成机理研究, 功能材料, **6**(15), 1053(2009))

13 X. L. Kong, L. C. L. Huang, C. M. Hsu, High-affinity capture of proteins by diamond nanoparticles for mass spectrometric analysis, Analytical Chemistry, **77**(1), 259(2005)

14 F. Adams, V. L. Van, R. Barrett, Advanced analytical techniques: platform for nano materials science, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, **60**(18), 13(2005)

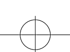
15 R. Seshadri, F. C. Meldrum, Bioskeletons as templates for ordered macroporous structures, Advanced Materials, **12**(10), 1149(2000)

16 R. Zeis, T. Lei, K. Sieradzki, Catalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide by nanoporous gold, Journal of Catalysis, **253**(10), 132(2008)

17 X. Lang, A. Hirata, C. Fujita, Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors, Nature Nanotechnology, **6**(4), 232(2011)

18 ZHANG Xuhai, DONG Xiaozhen, YANG Chunlei, ZENG Yuqiao, JIANG Jianqing, Multicomponent nanoporous palladium with enhanced catalytic activity prepared by dealloying metallic glass, Journal of Functional Materials, **24**(12), 3634(2013)
(张旭海, 董小真, 杨春雷, 曾宇乔, 蒋建清, 金属玻璃脱合金制备高催化性能的多元掺杂纳米多孔Pd, 功能材料, **24**(12), 3634(2013))

19 L. G. Xue, Z. H. Fu, Y. Yao, T. Huang, A. S. Yu, Three-dimensional



porous Sn-Cu alloy anode for lithium-ion batteries, Electrochimica Acta, **55**(8), 7310(2010)

20 M. Zhang, Z. D. Cui, X. J. Yang, Q. Wei, D. L. Zhu, CdS sensitized nanoporous TiO_2/CuO layer prepared by dealloying of Ti-Cu amorphous alloy, Journal of Alloy and Compounds, **80**(11), 131(2012)

21 H. Zhou, Y. Zhong, Z. S. He, L. Y. Zhang, J. M. Wang, J. Q. Zhang, C. N. Cao, Three-dimensional nanoporous TiO_2 network films with excellent electrochemical capacitance performance, Journal of Alloy and Compounds, **59**(7), 1(2014)

22 J. Y. Brun, S. J. Hamar-Thibault, C. H. Allibert, Cu-Ti and Cu-Ti-Al solid state phase-equilibria in the Cu-rich region, Zeitschrift Fur Metallkunde, **74**(8), 525(1983)

23 W. A. Soffa, D. E. Laughlin, High-strength age hardening copper-titanium alloys redivivus, Progress in Materials Science, **49**, 347 (2004)

24 WEI Huan, WEI Yinghui, HOU Lifeng, The phase transition and applications of age hardening copper-titanium alloys, Journal of Functional Materials, **10**(12), 1001(2015)
(卫 欢, 卫英慧, 侯利锋, 时效硬化铜钛合金的相变应用, 功能材料, **10**(12), 1001(2015))

25 H. B. Lu, Y. Li, F. H. Wang, Synthesis of porous copper from nanocrystalline two-phase Cu-Zr film by dealloying, Scripta Materialia, **56**, 165(2007)

26 H. B. Lu, Y. Li, F. H. Wang, Influence of composition on corrosion behavior of as-cast Cu-Zr alloys in HCl, Electrochimica Acta, **52**, 474(2006)

27 H. J. Li, W. L. Wang, F. F. Pan, X. D. Xin, Q. Q. Chang, X. M. Liu, Synthesis of single-crystalline α-MnO_2 nanotubes and structural characterization by HRTEM, Materials Science and Engineering, **176**, 1054(2011)

28 B. E. Conway, Transition from "supercapaeitor" to "battery" behavior in electrochemical energy storage, Journal of the Electrochemistry Society, **138**(6), 1539(1991)

29 FENG Xiaomiao, YAN Zhenzhen, CHEN Ningna, Synthesis of hollow urchin-like MnO_2 via a facile hydrothermal method and its application in supercapacitors, Journal of Inorganic Chemistry, **11**(5), 2509(2014)
(冯晓苗, 闫真真, 陈宁娜, 空心海胆状二氧化锰的制备及其在超级电容器中的应用, 无机化学学报, **11**(5), 2509(2014))

30 H. Y. Lee, G. B. Goodenough, Supercapacitor behavior with KCl electrolyte, Journal of Solid State Chemistry, **144**, 220(1999)

31 X. Zhang, X. Z. Sun, H. T. Zhang, D. C. Zhang, Y. W. Ma, Microwave-assisted reflux rapid synthesis of MnO_2 nanostructures and their application in supercapacitors, Electrochimica Acta, **87**(6), 637 (2013)

32 J. Wang, D. F. Thomas, A. Chen, Nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on nanoporous PtPb networks, Analytical Chemistry, **80**(4), 997(2008)

33 S. J. Bao, C. M. Li, H. L. Li, H. T. Luongc John, Morphology and electrochemistry of $LiMn_2O_4$ optimized by using different Mn-sources, Journal of Power Sources, **164**(5), 885(2007)

34 LIU Jiangyun, ZHOU Jun, LIU Li, QIN Chunling, ZHAQ Weimin, Preparation and specific capacitance performance of a new nanoporous copper/manganese dioxide composite electrode material, Journal of Hebei University of Technology, **44**(4), 1(2015)
(刘江云, 周 君, 刘 丽, 秦春玲, 赵维民, 新型纳米多孔铜/二氧化锰复合电极材料的制备及其比电容特性, 河北工业大学学报, **44**(4), 1(2015))

35 H. M. Zhang, D. Guo, J. Zhu, Q. H. Li, L. B. Chen, T. H. Wang, A layer-by-layer deposition strategy of fabricating NiO@rGO composites for advanced electrochemical capacitors, Electrochimica Acta, **152**(12), 378(2015)

36 H. J. Qiu, L. Peng, X. Li, Y. Wang, Enhanced supercapacitor performance by fabricating hierarchical nanoporous nickel/nickel hydroxide structure, Materials Letters, **158**(6), 366(2015)

37 L. L. Zhang, R. Zhou, X. S. Zhao, Graphene-based materials as supercapacitors electrodes, Journal of Materials Chemistry, **20**(12), 83 (2010)

